

## Verfahren zur Herstellung von Tricyclodecandialdehyd

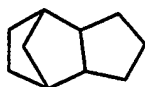
## Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Tricyclodecandialdehyd durch die Hydroformylierung von Dicyclopentadien mittels eines CO/H<sub>2</sub>-Gemisches in Gegenwart eines homogen im Hydroformylierungsmedium gelösten, nicht-ligandmodifizierten Rhodiumkatalysators bei erhöhter Temperatur und bei erhöhtem Druck.

10

Zur Vereinfachung wird im Zusammenhang mit der Schilderung der vorliegenden Erfindung die Bezeichnung „Tricyclodecandialdehyd“ für das durch die Hydroformylierung von Dicyclopentadien erhältliche Gemisch aus Dialdehyden mit dem Tricyclo[5.2.10<sup>2,6</sup>]decan-Kohlenstoffgerüst, der Formel

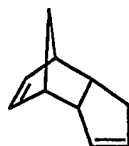
15



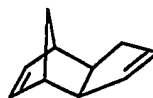
bezeichnet. Unter dem für die Ausgangsverbindung verwendeten Trivialnamen „Dicyclopentadien“ wird das endo, exo-Gemisch des Tricyclo[5.2.10<sup>2,6</sup>]deca-3,8-diens der

20

Formeln



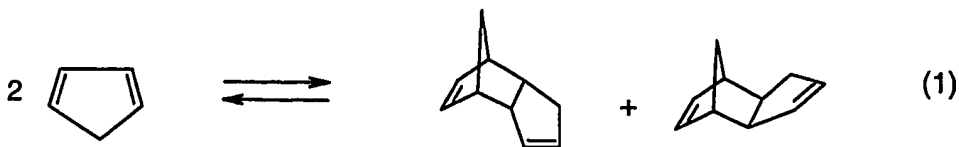
endo



exo

verstanden, welches sich durch spontane Diels-Alder-Reaktion aus zwei Molekülen Cyclopentadien bei dessen Erzeugung, z.B. in Crack-Prozessen, gemäß Reaktionsgleichung (1), bildet.

25



endo, exo-Gemisch

Diese Reaktion ist reversibel, d.h. das Dicyclopentadien zerfällt, z.B. bei der Anwendung höherer Temperaturen, in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion unter Rückbildung des Monomers Cyclopentadien.

30

Diese Retro-Diels-Alder-Reaktion findet bereits unter den Bedingungen der Hydroformylierungsreaktion statt, weshalb – wegen der dabei benötigten, vergleichsweise hohen Reaktionstemperaturen – die Hydroformylierung von Dicyclopentadien zu Tricyclopentadecan („TCD“-dialdehyd zweckmäßigerweise nicht mit ansonsten für die Hydroformylierung gebräuchlichen Kobalt-Katalysatoren durchgeführt wird (vgl. Cornils et al; Chemiker-Zeitung 98, 70 (1974)).

Folglich werden zur Herstellung von TCD-Dialdehyd über den Weg der Hydroformylierung von Dicyclopentadien homogen im Hydroformylierungsmedium lösliche Rhodiumkatalysatoren verwendet, die aufgrund ihrer höheren Katalysatoraktivität auch noch bei niedrigeren Reaktionstemperaturen als Kobaltkatalysatoren aktiv sind. Aber auch bei den im Vergleich zur Kobalt-Katalyse niedrigeren Temperaturen der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung findet – wenn auch mit geringerer Geschwindigkeit – die Rückspaltung des Dicyclopentadiens in Cyclopentadien statt. Dies ist von erheblicher Relevanz für die Wirtschaftlichkeit der TCD-Dialdehyd-Herstellung, da das Cyclopentadien mit dem üblicherweise zur TCD-Herstellung verwendeten, nicht-ligandmodifizierten Rhodiumcarbonyl-Katalysator hydroformylierungsinactive Komplexe bildet, wobei zu berücksichtigen ist, dass das Rhodium üblicherweise bei Hydroformylierungsreaktionen in Mengen von weniger als 100 Gew.-ppm im Reaktionsmedium vorliegt. Abgesehen davon, besteht durch die Bildung solcher Rhodium-Cyclopentadienyl-Komplexe die Gefahr von Verlusten an dem wertvollen Edelmetall Rhodium.

Zur Lösung dieser Problematik wurden in der Vergangenheit verschiedene Maßnahmen vorgeschlagen, die sich unter den folgenden Punkten a) bis c) subsumieren lassen:

- a) Verwendung von den Rhodiumkatalysator stabilisierenden und die Hydroformylierungsaktivität steigernden Liganden,
- b) Erhöhung der Konzentration an nicht-ligandmodifiziertem Rhodium-Katalysator im Hydroformylierungsmedium, um die Inaktivierung des Rhodium-Katalysators durch Cyclopentadien zu kompensieren;
- c) Absenkung der Hydroformylierungstemperatur um die Geschwindigkeit der Retro-Diels-Alder-Reaktion so weit zu erniedrigen, dass die Inaktivierung des Rhodiumkatalysators durch freigesetztes Cyclopentadien weitgehend vernachlässigbar wird.

Alle diese Maßnahmen sind mit Nachteilen behaftet, welche die Wirtschaftlichkeit der darauf beruhenden Verfahren beeinträchtigen.

Zu a): Die Hydroformylierung von Dicyclopentadien mit Rhodium in Gegenwart von überschüssigen Triphenylphosphin- (Pruett in Ann. N.Y. Acad. Sci. 295, 239, 242 (1977)) und Triphenylphosphit-Liganden (US-A 3 499 933; Pruett in Adv. Organomet. Chem. 17, S. 32-33, (1979)) führt bei einem Rhodiumgehalt des Reaktionsmediums von 215 Gew.-ppm bei milden Bedingungen in zwei Stufen zu einer Ausbeute an TCD-Dialdehyd von 87 %. Infolge der hohen Siedepunkte des TCD-Dialdehyd von 150°C bei 5 mbar, entsprechend ca. 310°C bei Atmosphärendruck einerseits, und der Liganden Triphenylphosphin – 377°C bei Atmosphärendruck – und Triphenylphosphit – 360°C bei Atmosphärendruck – andererseits, gestaltet sich die destillative Abtrennung des TCD-Dialdehyd-Produkts vom bezüglich des Rhodiums im Überschuss eingesetzten Liganden schwierig und ist mit einem unwirtschaftlich hohen Energieverbrauch verbunden. Darüber hinaus führt die hohe thermische Belastung wegen der relativ langen Verweilzeit des TCD-Dialdehyds in der Destillationsvorrichtung – eine Abtrennung des Dialdehyds vom Liganden durch Flash-Verdampfung ist aufgrund der nahe beieinander liegenden Siedepunkte nicht möglich – zu Produktverlusten.

Dementsprechend wird in EP-A 26 983 bei der Herstellung von Bis(aminomethyl)-tricyclodecan (nachstehend als „TCD-Diamin“ bezeichnet) der mit dem Triphenylphosphit-Liganden modifizierte Rhodium-Katalysator (Rhodium-Konzentration der Reaktionsmischung: ca. 223 Gew.-ppm) aus der Hydroformylierungsstufe nicht vom TCD-Dialdehyd abgetrennt, sondern der gesamte Hydroformylierungsaustrag nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels Toluol in die reduktive Aminierung zur Erzeugung des TCD-Diamins an einem Raney-Nickel-Katalysator eingesetzt. Dabei entstehen Rhodium-Verluste durch Adsorption des Rhodium-Komplexes am Raney-Nickel-Katalysator.

Als eine weitere Alternative zur Abtrennung des TCD-Dialdehyds aus dem ligandhaltigen Hydroformylierungsgemisch werden in WO 93/02024 und EP-A 1065 194 verschiedenerlei Flüssig-Flüssig-Extraktionsmethoden vorgeschlagen, die allerdings im industriellen Maßstab einen erheblichen apparativen Aufwand erfordern und so das Produkt verteuern.

Zu b): DE-A 1618 384 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von TCD-Diolen durch die Hydroformylierung von Dicyclopentadien über Rhodium enthaltenden, nicht-ligandmodifizierten Katalysatoren und die anschließende Hydrierung der dabei erhaltenen TCD-Dialdehyde, wobei der die TCD-Dialdehyde enthaltende Austrag aus der Hydroformylierungsstufe ohne Abtrennung des rhodiumhaltigen Katalysators und ohne Zusatz anderer Hydrierkatalysatoren durch Erhöhung der Temperatur auf wenigstens 200°C mit dem Synthesegas hydriert wird. Gemäß Beispiel 1 von DE-A 1618 384 wurde die Hydroformylierung einer 25 gew.-

%igen benzolischen Lösung von Dicyclopentadien bei 130°C und einem Druck von 200 at (entsprechend 196 bar) in Gegenwart von ca. 160 Gew.-ppm (berechnet als Rh) des durch Umsetzung von Dirhodiumtrioxid ( $\text{Rh}_2\text{O}_3$ ) mit Synthesegas erzeugten Rhodiumkatalysators durchgeführt. Nach beendeter Hydroformylierung wurde die Temperatur des Reaktionsansatzes auf 240°C erhöht, wobei dann der TCD-Dialdehyd zum TCD-Diol hydriert wurde, das in einer Ausbeute von ca. 95 % anfiel.

Nachteilig an diesen Verfahren ist die zur Hydroformylierung eingesetzte hohe Konzentration an Rhodium-Katalysator, die zur Kompensation der Katalysator-Inaktivierung wegen des unter den Hydroformylierungsbedingungen durch Retro-Diels-Alder-Reaktion gebildeten Cyclopentadiens benötigt wird. Abgesehen von der Bereitstellung großer Mengen des teuren Edelmetalls Rhodium für die Durchführung des Verfahrens im großtechnischen Maßstab, die das Verfahren verteuert, besteht beim Einsatz derart großer Rhodiummengen die Gefahr erheblicher Rhodium-Verluste durch Abscheidung an den Reaktorwänden sowie in Rohrleitungen und Apparaten, wodurch das Verfahren unwirtschaftlich wird. Die Gefahr von Rhodiumverlusten wird in der Folgestufe der Hydrierung des TCD-Dialdehyds zum TCD-Diol mittels des gleichen homogenen Rhodiumkatalysators zusätzlich erhöht, da bei der angewandten Hydriertemperatur von 240°C bereits Zersetzung der katalytisch aktiven Rhodiumcarbonylverbindung eintritt. Dies wird auch dadurch veranschaulicht, dass gemäß DE-A 1618 384 nach der Hydrierung das abgeschiedene Rhodium durch Filtration vom TCD-diol abgetrennt wird.

Die Hydroformylierung mit nicht-ligandmodifiziertem Rhodium birgt, wie erwähnt, die Gefahr, dass sich der thermolabile Rhodium-Katalysator (vgl. US 4 400 547) infolge der thermischen Belastung bei der destillativen Aufarbeitung des Hydroformylierungsproduktes teilweise zu metallischen Rhodium zersetzt, das sich an den Wandungen des Reaktors und Rohrleitungen abscheidet. Das abgeschiedene Rhodiummetall kann nicht wieder in die Hydroformylierungsreaktion zurückgeführt werden, da es unter den Hydroformylierungsbedingungen nicht in die katalytisch aktive Rhodiumverbindung umgewandelt werden kann. Diese Thermolabilität tritt insbesondere dann in Erscheinung, wenn, wie bei der destillativen Aufarbeitung der Fall, der den nicht-ligandmodifizierten Rhodiumkatalysator stabilisierende, unter Hydroformylierungsbedingungen herrschende hohe  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Druck aufgehoben werden muss. Allerdings tritt auch in einer  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Atmosphäre bei Temperaturen von über 150°C Zersetzung des nicht-ligandmodifizierten Rhodiumkatalysators unter Abscheidung von metallischem Rhodium an den Reaktorwandungen statt. Deshalb wurden eine Vielzahl von Verfahren entwickelt, um den nicht-ligandmodifizierten Rhodiumkatalysator bei der Aufarbeitung des Hydroformylierungsproduktes zu stabilisieren. Eine

Übersicht über solche Verfahren wird z.B. in WO 99/36382 gegeben. Selbstverständlich wird die Gefahr von Rhodium-Verlusten umso höher, je mehr nicht-ligandmodifizierter Rhodiumkatalysator bei der Hydroformylierung eingesetzt werden muss.

5

Wird hingegen die Rhodium-Konzentration abgesenkt, wie in EP-B 348 832 beschrieben, so sinkt die Hydroformylierungsgeschwindigkeit und das Hydroformylierungsprodukt enthält außer dem TCD-Dialdehyd noch erhebliche Mengen an Tricyclodecanmonoaldehyd („TCD-Monoaldehyd“), dem Produkt der unvollständigen Hydroformylierung von Dicyclopentadien. EP-B 348 832 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von TCD-Diamin durch die Hydroformylierung von Dicyclopentadien in Gegenwart von nicht-ligandmodifizierten Rhodiumcarbonyl-Katalysatoren und anschließende reduktive Aminierung des erhaltenen TCD-Dialdehyds mit Wasserstoff und Ammoniak in Gegenwart eines Hydrierkatalysators, wobei das Hydroformylierungsprodukt – der TCD-Dialdehyd – ohne Abtrennung des Rhodium-Katalysators reduktiv aminiert wird. Gemäß Beispiel von EP-B 348 832 wird die Hydroformylierung des Dicyclopentadien in toluolischer Lösung bei 135°C und einem Druck von 25 Mpa (entsprechend 250 bar) in Gegenwart von 50 Gew.-ppm Rhodium vorgenommen, wobei ein Produkt erhalten wird, das TCD-Dialdehyd und TCD-Monoaldehyd im Verhältnis von ca. 4:1 enthält.

Wie eigene Versuche der Erfinder ergaben (siehe Vergleichsbeispiele), verläuft die Geschwindigkeit der Hydroformylierung von Dicyclopentadien bei einer Reaktionstemperatur von 130°C selbst bei einem Reaktionsdruck von 600 bar sehr langsam, wenn die Rhodiumkonzentration im Reaktionsgemisch auf 10 Gew.-ppm abgesenkt wird.

Nachteilig an der der Hydroformylierung folgenden Stufe von EP-B 348 832, der reduktiven Aminierung des TCD-Dialdehyds an einem heterogenen Hydrierkatalysator, ist der Umstand, dass der TCD-Dialdehyd ohne vorherige Abtrennung des Rhodium-Katalysators eingesetzt wird. Als Grund hierfür wird in EP-B 348 832 angegeben, dass die destillative Abtrennung des TCD-Dialdehyds aus dem Hydroformylierungsaustrag erhebliche Schwierigkeiten bereitet, die auch mit Hilfe schonender Destillationsverfahren nicht behoben werden können, da der TCD-Dialdehyd aufgrund seiner hohen Reaktivität zur Bildung höher molekularer Kondensationsprodukte neigt. Als Folge wird der Rhodiumkatalysator am zur reduktiven Aminierung verwendeten heterogenen Hydrierkatalysator – im Falle von EP-B 348 832, einem Nickelkatalysator – adsorbiert und kann nur durch Aufarbeitung – also Zerstörung – des Hydrierkatalysators zurückgewonnen werden. Darüberhinaus scheiden sich bei der zur reduktiven Aminierung angewandten Reaktionstemperatur von 130°C in Abwesenheit

des stabilisierenden Kohlenmonoxids erhebliche Mengen metallischen Rhodiums an den Reaktorwandungen ab.

5 Zu c): Falbe et al beschrieben in Brennstoff-Chemie 48, 54 (1967) die Hydroformylierung von Dicyclopentadien zu TCD-Dialdehyd mittels eines nicht-ligandmodifizierten Rhodiumcarbonyl-Katalysators, der in situ im Reaktionsgemisch durch die Einwirkung von Synthesegas auf Dirhodiumtrioxid ( $\text{Rh}_2\text{O}_3$ ) erzeugt wird, bei einer Temperatur von 115°C. Um die durch die niedrigere Reaktionstemperatur bedingte langsamere Reaktionsgeschwindigkeit zu kompensieren, wird in der Reaktionsmischung eine hohe Konzentration an Rhodium-Katalysator von ca. 160 Gew.-ppm, berechnet als Rh, eingestellt. Bei der Hydroformylierung einer 20 Gew.-%igen Lösung von Dicyclopentadien in THF wird unter diesen Bedingungen und einem Druck von 200 at ( $\pm$  196 bar) nach fünf Stunden Reaktionszeit nur eine mäßige Ausbeute von 61 % an TCD-Dialdehyd erzielt. Wie eigene Untersuchungen der Erfinder ergaben, verläuft die Hydroformylierung von Dicyclopentadien zu TCD-Dialdehyd bei einer Konzentration von nicht-ligandmodifiziertem Rhodiumcarbonyl-Katalysator in der Reaktionsmischung von 10 Gew.-ppm bei 110°C und einem Druck von 280 bar sehr langsam (s. Vergleichsbeispiel).

20 TCD-Dialdehyd dient als Ausgangsmaterial zur Herstellung von TCD-Diol bzw. TCD-Diamin. TCD-Diol dient als Diolkomponente zur Herstellung von Polyestern ungesättigter Dicarbonsäuren, die entweder als solche für glasfaserverstärkte Kunststoffe eingesetzt werden oder die als Styrol-Copolymerisate zu lösungsmittelfreien, schnelltrocknenden Lacken von besonderer Härte verarbeitet werden. Acryl- und Methacrylsäureester des TCD-Diols, die nach Standardmethoden erhältlich sind, dienen als Rohstoffe für Klebstoffe. Ferner dient es als Diolkomponente bei der Herstellung von Polyglycidylethern und Polyurethanen. TCD-Diamin wird als Härtner für Epoxid-Harze, zur Herstellung von Polyamidharzen sowie als Ausgangsmaterial für Diisocyanate, die wiederum zu Polyurethanen weiterverarbeitet werden, verwendet. Weitere Anwendungsgebiete für TCD-Diol und TCD-Diamin sind z.B. in Cornils et al, Chemiker-Zeitung 98, 70 (1974), angegeben. Die Synthese von TCD-Dialdehyd bildet somit den Schlüsselschritt zur Herstellung der vielseitig verwendbaren Produkte TCD-Diol und TCD-Diamin.

35 Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von TCD-Dialdehyd und in der Folge, von TCD-Diol sowie TCD-Diamin zu finden, das nicht mit den Nachteilen des Standes der Technik behaftet ist. Insbesondere sollte das Verfahren ermöglichen, TCD-Dialdehyd wirtschaftlich mit guter Raum-Zeit-Ausbeute, ohne die Gefahr wirtschaftlich erheblicher Rhodium-Verluste sowie ohne die Notwendigkeit wirtschaftlich nachteiliger Ligandabtrennungen herzu-

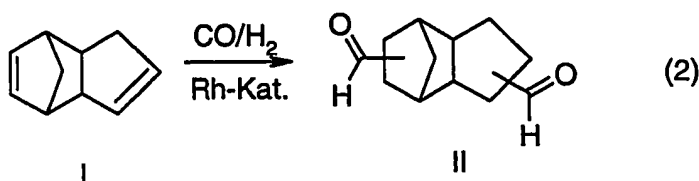
40

stellen und auf diese Weise die kostengünstige Herstellung der Folgeprodukte TCD-Diol bzw. TCD-Diamin erlauben.

5 Dementsprechend wurde ein Verfahren zur Herstellung von Tricyclodecandialdehyd durch die Hydroformylierung von Dicyclopentadien mittels eines CO/H<sub>2</sub>-Gemisches in Gegenwart eines homogen im Hydroformylierungsmedium gelösten, nicht-ligand-modifizierten Rhodiumkatalysators bei erhöhter Temperatur und bei erhöhtem Druck gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Hydroformylierung bei einem Druck von 200 bis 350 bar in mindestens zwei Reaktionszonen durchführt, wobei in  
10 einer ersten Reaktionszone eine Reaktionstemperatur von 80 bis 120°C und in einer dieser Reaktionszone nachfolgenden Reaktionszone eine Reaktionstemperatur von 120 bis 150°C eingestellt wird, mit der Maßgabe, dass die Reaktionstemperatur in der nachfolgenden Reaktionszone um mindestens 5°C höher ist als in der vorausgehenden Reaktionszone.

15

Erfindungsgemäß wird der TCD-Dialdehyd der Formel II durch die Hydroformylierung von Dicyclopentadien I mittels eines CO/H<sub>2</sub>-Gemisches in Gegenwart eines nicht-ligandmodifizierten Rhodiumkatalysators gemäß Reaktionsgleichung (2) hergestellt,



20

wobei im Verlauf der Umsetzung das isolierbare Zwischenprodukt Tricyclodecen-Monoaldehyd entsteht, das zum TCD-Dialdehyd weiterreagiert.

25 Das erfindungsgemäße Hydroformylierungsverfahren wird mit Hilfe „nicht-ligand-modifizierter“ Rhodiumkatalysatoren durchgeführt. Der Begriff „nicht-ligandmodifizierte“ Rhodium-Katalysatoren wird in dieser Anmeldung für Rhodium-Hydroformylierungskatalysatoren gebraucht, die im Gegensatz zu herkömmlichen Rhodium-Hydroformylierungskatalysatoren unter den Bedingungen der Hydroformylierung nicht mit  
30 Phosphor-haltigen Liganden, wie Phosphin- oder Phosphit-Liganden modifiziert sind. Als Liganden in diesem Sinn werden nicht Carbonyl- oder Hydrido-Liganden, verstanden. Es wird in der Fachliteratur (s. Falbe, Ed.: New Syntheses with Carbon Monoxide, Springer, Berlin 1980, S. 38ff) angenommen, dass die Rhodiumverbindung HRh(CO)<sub>4</sub> die katalytisch aktive Rhodiumspezies bei der Hydroformylierung mit nicht-ligand-modifizierten Rhodium-Katalysatoren ist, obgleich dies aufgrund der vielen im Hydroformylierungsreaktor nebeneinander ablaufenden Chemismen nicht eindeutig bewie-  
35 sen ist. Lediglich der Einfachheit halber wird auch hier von dieser Annahme Gebrauch gemacht. Die nicht-ligandmodifizierten Rhodium-Katalysatoren bilden sich unter den Bedingungen der Hydroformylierungsreaktion aus Rhodium-Verbindungen, z.B. Rhodi-

umsalzen, wie Rhodium(III)chlorid, Rhodium(III)nitrat, Rhodium(III)acetat, Rhodium(2-ethylhexanoat), Rhodium(III)acetylacetonat, Rhodium(III)sulfat oder Rhodium-(III)ammoniumchlorid, aus Rhodiumchalkogeniden, wie Rhodium(III)oxid oder Rhodium(III)sulfid, aus Salzen von Rhodiumsauerstoffsäuren, beispielsweise den Rhodaten, aus Rhodium-Carbonylverbindungen, wie Rhodiumdicarbonylacetylacetonat, Cyclooctadien-Rhodium-acetat oder -chlorid in Gegenwart von CO/H<sub>2</sub>-Gemischen, die gemeinhin als Synthesegas bezeichnet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von TCD-Dialdehyd kann in zwei oder mehr, beispielsweise in drei oder vier, Reaktionszonen durchgeführt werden, die sich hinsichtlich der angewandten Reaktionstemperatur unterscheiden, wobei in einer ersten Reaktionszone die Hydroformylierung des Dicyclopentadiens bei einer Temperatur von im Allgemeinen 80 bis 120°C, bevorzugt bei 105 bis 115°C vorgenommen wird und die Hydroformylierungstemperatur des Austrags aus der ersten Reaktionszone bei Eintritt in die dieser ersten Reaktionszone nachfolgenden Reaktionszone auf eine Temperatur von im Allgemeinen über 120°C bis 150°C, vorzugsweise von 130 bis 140°C erhöht wird. Die Reaktionszonen werden im Allgemeinen bei einem CO/H<sub>2</sub>-Druck von 200 bis 350 bar, vorteilhaft von 250 bis 300 bar betrieben. Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren in zwei Reaktionszonen durchgeführt.

Eine Reaktionszone im Sinne der vorliegenden Erfindung kann dabei einen oder mehrere in Reihe geschaltete Reaktoren umfassen, wenn diese innerhalb des angegebenen Temperaturbereichs für die betreffende Reaktionszone betrieben werden. Beispielsweise kann die erste Reaktionszone aus einem einzigen Hydroformylierungsreaktor bestehen, der z.B. bei einer Temperatur von 90, 100 oder 110°C betrieben wird, oder sie kann aus mehreren, z.B. zwei oder drei in Reihe geschaltete Reaktoren bestehen, in denen die Hydroformylierung innerhalb des angegebenen Temperaturbereichs für die erste Reaktionszone betrieben wird, wobei diese zwei oder drei in Reihe angeordneten Reaktoren bei der gleichen Temperatur oder bei verschiedenen Temperaturen innerhalb des für die erste Reaktionszone angegebenen Temperaturbereichs, z.B. bei 90°C im ersten Reaktor, 100°C im zweiten und 110°C im dritten Reaktor der Reihe, betrieben werden können. Daraus ergibt sich, dass eine Reaktionszone auch mehrere in Reihe und/oder parallel geschaltete Reaktoren umfassen kann, die das erfindungsgemäße Kriterium für eine individuelle Reaktionszone, nämlich das Arbeiten innerhalb des für die betreffende Reaktionszone angegebenen Temperaturbereichs, erfüllen. Umgekehrt kann es sein, dass ein einzelner Hydroformylierungsreaktor durch geeignete Einbauten in mehrere Reaktionskompartimente segmentiert ist, wobei in den einzelnen Reaktionskompartimenten die Reaktionstemperatur jeweils so eingestellt werden kann, dass eines oder mehrere dieser Reaktionskompartimente die erste Reaktionszone bilden und eines mehrerer der nachfolgenden Reaktionskompartimente des Reaktors die nachfolgende Reaktionszone bilden. Die vorstehenden Erläuterungen zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in der ersten Reaktionszone gelten



analog für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in der nachfolgenden Reaktionszone, also im Temperaturbereich von über 120°C bis 150°C.

Als Reaktoren können im erfindungsgemäßen Verfahren prinzipiell sämtliche für  
5 Hydroformylierungsreaktionen geeigneten Reaktortypen verwendet werden, beispielsweise Rührreaktoren, Blasensäulenreaktoren wie sie z.B. in US-A 4 778 929 beschrieben sind, Umlaufreaktoren wie sie z.B. Gegenstand von EP-A 1 114 017 sind, Rohrreaktoren, wobei die einzelnen Reaktoren einer Reihe unterschiedliche Mischungscharakteristiken haben können, wie z.B. in EP-A 423 769 beschrieben, des weiteren können  
10 kompartimentierte Reaktoren verwendet werden, wie sie z.B. Gegenstand von EP-A 1 231 198 oder von US-A 5 728 893 sind.

Umfasst eine Reaktionszone mehrere Reaktoren, können in dieser Reaktionszone gleiche oder verschiedene Reaktortypen eingesetzt werden, desgleichen können von  
15 Reaktionszone zu Reaktionszone gleiche oder verschiedene Reaktortypen verwendet werden. Vorzugsweise werden in den einzelnen Reaktionszonen gleiche Reaktortypen verwendet, z.B. Gasumlaufreaktoren oder Rührkessel.

Kennzeichnend für das erfindungsgemäße Hydroformylierungsverfahren ist also die  
20 Durchführung der Hydroformylierung in mehreren, vorzugsweise zwei, hinsichtlich der angewandten Reaktionstemperatur abgestuften Reaktionszonen, wobei die erste Reaktionszone im Allgemeinen im Temperaturbereich von 80 bis 120°C und die nachfolgende Reaktionszone im Allgemeinen im Temperaturbereich von mehr als 120°C bis 150°C betrieben wird. Die vorstehenden Ausführungen zur technischen Implementierung der einzelnen Reaktionszonen mittels einzelner oder mehrerer Reaktoren und  
25 Reaktortypen stellen somit lediglich mögliche Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens dar, sind für dessen Erfolg jedoch nicht kritisch. So kann es hinsichtlich der Investitionskosten vorteilhaft sein, bei der Implementierung des erfindungsgemäßen Verfahrens pro Reaktionszone jeweils nur einen Reaktor zu verwenden, andererseits kann es je nach gegebenenfalls am jeweiligen Standort einer solchen Anlage bereits zur Verfügung stehender Reaktoren sich als günstiger erweisen, sich einer der  
30 vorstehend erwähnten Ausgestaltungen zu bedienen, je nach geplanter Anlagenkapazität und verfügbarer Reaktorkapazität.

35 Im Allgemeinen wird der Hydroformylierungsaustrag aus der ersten Reaktionszone ohne weitere Aufarbeitung in die nachfolgende Reaktionszone geleitet.

Im Allgemeinen wird im erfindungsgemäßen Hydroformylierungsverfahren in den beiden Reaktionszonen ein Druck von 200 bis 350 bar, vorzugsweise von 250 bis 300 bar  
40 angewandt. Die Anwendung eines niedrigeren oder höheren Drucks ist möglich. Der Druck wird üblicherweise durch Einpressen des zur Hydroformylierung benötigten CO/H<sub>2</sub>-Gemisches in die Reaktoren erzeugt.

Es können im erfindungsgemäßen Hydroformylierungsverfahren CO/H<sub>2</sub>-Gemische mit CO/H<sub>2</sub>-Molverhältnissen von 1:10 bis 10:1, vorzugsweise von 1:2 bis 2:1 eingesetzt werden. Besonders bevorzugt wird ein Synthesegas eines CO/H<sub>2</sub>-Molverhältnis verwendet, wie es in industriellen Synthesegasanlagen produziert wird. Das CO/H<sub>2</sub>-Molverhältnis solchen Synthesegases liegt im Allgemeinen im Bereich von 39:61 bis 41:59 CO/H<sub>2</sub>.

Das erfindungsgemäße Hydroformylierungsverfahren kann in An- oder Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt werden. Obgleich hinsichtlich der bei Hydroformylierungsverfahren üblicherweise verwendeten Lösungsmittel im Falle des Einsatzes eines Lösungsmittels im erfindungsgemäßen Verfahren prinzipiell keine Beschränkungen bestehen, werden vorzugsweise solche Lösungsmittel im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt, die sich destillativ leicht vom relativ hoch siedenden TCD-Dialdehyd abtrennen lassen oder deren Abtrennung nicht erforderlich ist. Zum letzteren Typ Lösungsmittel zählen TCD-Dialdehyd selbst als auch TCD-Diol. Andere geeignete herkömmliche Lösungsmittel sind Aromaten, wie Benzol, Toluol und Xylol oder deren Gemische, Kohlenwasserstoffe oder Gemische von Kohlenwasserstoffen, Ester aliphatischer Carbonsäuren, wie Essigsäureethylester, Ether, wie tert.-Butylmethylether, tert.-Butylethylether und Tetrahydrofuran, ebenso Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, Pentanol sowie Ketone, wie Aceton oder Methylethylketon. Vorteilhaft können als Lösungsmittel auch sogenannte „ionische Flüssigkeiten“ verwendet werden. Hierbei handelt es sich um flüssige Salze, beispielsweise um N,N'-Dialkylimidazoliumsalze, wie die N-Butyl-N'-methylimidazoliumsalze, Tetraalkylammoniumsalze, wie die Tetra-n-butylammoniumsalze, N-Alkylpyridiniumsalze, wie die n-Butylpyridiniumsalze, Tetraalkylphosphoniumsalze, wie die Tris-hexyl(tetradecyl)phosphoniumsalze, wobei das Gegenion jeweils z.B. das Tetrafluoroborat-, das Acetat-, das Tetrachloroaluminat-, das Hexafluorophosphat, das Chlorid oder das Tosylat-Anion sein kann. Diese ionischen Flüssigkeiten können vom Hydroformylierungsgemisch durch Phasentrennung abgetrennt werden.

Die anzuwendende Rhodium-Konzentration ist für das erfindungsgemäße Verfahren nicht kritisch, d.h. es kann prinzipiell mit hohen als auch niedrigen Rhodium-Konzentrationen gearbeitet werden, ohne dass dies negative Auswirkungen auf das Hydroformylierungsergebnis hat. Vorteilhaft wird die Rhodiumkonzentration im flüssigen Reaktionsgemisch des Hydroformylierungsverfahrens im erfindungsgemäßen Verfahren auf 2 bis 20 Gew.-ppm, besonders bevorzugt auf 4 bis 10 Gew.-ppm, jeweils berechnet als Rh, eingestellt. Selbstverständlich können auch höhere Rhodium-Konzentrationen angewandt werden.

Überraschenderweise ermöglicht die erfindungsgemäße Verfahrensweise der gestaffelten Temperaturführung in zwei oder mehreren Reaktionszonen trotz sehr geringer

Rhodium-Konzentrationen im Reaktionsgemisch der Hydroformylierung sehr gute Raum-Zeit-Ausbeuten bei der Herstellung von TCD-Dialdehyd aus Dicyclopentadien. Hierdurch wird die Gefahr wirtschaftlich nachteiliger Rhodium-Verluste infolge Zersetzung des unkomplexierten Rhodium-Katalysators minimiert. Ohne durch die nachstehende Theorie in irgendeiner Form gebunden sein zu wollen, wird vermutet, dass zunächst bei der in der ersten Reaktionszone angewandten niedrigen Reaktionstemperatur die gespannte Doppelbindung des Cyclopentadienylrings des Dicyclopentadiens hydroformyliert wird, wodurch das Ringsystem keine Retro-Diels-Alder-Reaktion mehr eingehen kann, weshalb dann in der zweiten Reaktionszone durch Temperaturerhöhung die Geschwindigkeit der Hydroformylierung der relativ reaktions-trägeren zweiten Doppelbindung beschleunigt werden kann ohne die Gefahr der Bildung hydroformylierungsinaktiver Cyclopentadienyl-Komplexe des Rhodiums.

Da das Ausgangsmaterial Dicyclopentadien als Gemisch aus endo- und exo-Isomeren vorliegt, der Angriff des Rhodium-Katalysators jeweils an geometrisch unterschiedlichen Positionen der beiden Doppelbindungen als auch bezüglich der Ebene des Ringsystems, stereochemisch verschieden von oben oder unten erfolgen kann, wird als Hydroformylierungsprodukt ein Gemisch aus regio- und stereoisomeren Dialdehyden erhalten, das wie eingangs erwähnt, im Rahmen dieser Anmeldung als TCD-Dialdehyd bezeichnet wird. Dieses Gemisch kann entweder als solches gehandelt oder aber Folgeumsetzungen, wie z.B. der Hydrierung zu TCD-Diol oder der reduktiven Aminierung zu TCD-Diamin, unterzogen werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich ausgeübt werden, bevorzugt ist die kontinuierliche Fahrweise.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im Allgemeinen nach dem Flüssigaustragsverfahren durchgeführt. Dabei wird das flüssige Hydroformylierungsgemisch aus der ersten Reaktionszone abgezogen und in flüssiger Form in die nachfolgende Reaktionszone geleitet. Eine Aufarbeitung des Hydroformylierungsaustrags aus der ersten Reaktionszone vor dessen Einleitung in die nachfolgende Reaktionszone ist möglich, im Allgemeinen wird der Hydroformylierungsaustrag aus der ersten Reaktionszone jedoch ohne Aufarbeitung der zweiten Reaktionszone zugeführt. Die zweite Reaktionszone wird bei der gewählten, von derjenigen der ersten Reaktionszone unterschiedlichen Reaktionstemperatur betrieben. Zur Umsetzung in der zweiten Reaktionszone kann der gleiche oder ein niedriger oder höherer Druck als in der ersten Reaktionszone angewandt werden – im Allgemeinen wird in der zweiten Reaktionszone unter dem gleichen oder annähernd gleichen Druck wie in der ersten Reaktionszone gearbeitet.

Der flüssige Reaktionsaustrag aus der zweiten Reaktionszone kann gewünschtenfalls einer oder mehreren weiteren Reaktionszonen zugeführt werden, vorzugsweise wird er jedoch aufgearbeitet. Zur Aufarbeitung wird der Austrag aus der zweiten Reaktionszo-

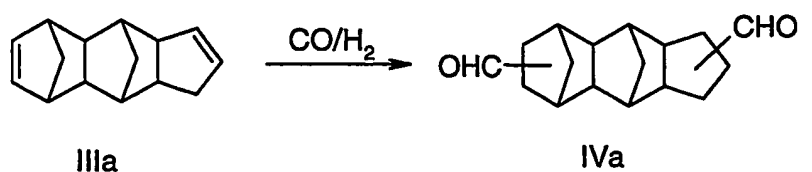
ne kontinuierlich dem Hydroformylierungsreaktor entnommen und zur Abtrennung darin gelöster Gase, wie nicht-umgesetztem CO/H<sub>2</sub>-Gemisch, CO<sub>2</sub> und Stickstoff, auf einen Druck, der im Allgemeinen um 1 bis 35 bar, vorzugsweise um 3 bis 10 bar, niedriger ist als der im Hydroformylierungsreaktor vorherrschende, in ein Entspannungsgefäß entspannt. Die im Entspannungsgefäß freigesetzten Gase können gewünschtenfalls wieder in eine oder beide der vorausgegangenen Reaktionszonen zurückgeführt werden, wobei es zweckmäßig sein kann, diesen gasförmigen Rückführstrom einer Wäsche oder einer Zwischenkondensation in einem Wärmetauscher zur Entfernung mitgerissener TCD-Aldehyde und/oder Dicyclopentadien und/oder Tricyclodecan zu unterziehen oder einen Teilstrom dieses Rückführstroms zur Vermeidung der Anreicherung von Inertgasen im Reaktionssystem auszuschleusen. Das im Entspannungsgefäß erhaltene flüssige Produktgemisch kann dann, gegebenenfalls nach vorheriger Abtrennung des Rhodiumkatalysators beispielsweise nach Methoden wie in WO 99/36382 beschrieben, über eine oder mehrere Entspannungsstufen, wobei sich die Anzahl der Entspannungsstufen in der Regel an den apparativen Gegebenheiten der betreffenden Anlage ausrichtet, auf Atmosphärendruck oder falls der TCD-Dialdehyd anschließend zu TCD-Diol oder TCD-Diamin weiterverarbeitet werden soll, auf den für die nachfolgende Umsetzung anzuwendenden Druck entspannt werden. Ist eine Isolierung des TCD-Dialdehyds gewünscht, wird zweckmäßigerweise noch das gegebenenfalls der Reaktionsmischung zugesetzte Lösungsmittel auf an sich herkömmliche Weise, beispielsweise destillativ oder durch Phasentrennung im Falle der Verwendung einer ionischen Flüssigkeit, entfernt.

In einer bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Aufarbeitung des flüssigen Hydroformylierungsaustrags aus der zweiten Reaktionszone so durchgeführt, dass man diesen wie vorstehend beschrieben zunächst in ein Entspannungsgefäß auf einen Druck, der um 5 bis 30 bar abs., vorzugsweise 5 bis 10 bar abs., niedriger ist als der in der zweiten Reaktionszone vorherrschende, entspannt, die dabei erhaltene, noch immer unter einem hohen CO/H<sub>2</sub>-stehende Produktflüssigkeit über einen Ionenaustauscher zur Abtrennung des Rhodiumkatalysators leitet und das entmetallisierte Produktgemisch anschließend in einer oder mehreren Entspannungsstufen entweder auf Atmosphärendruck oder auf den für eine gegebenenfalls für eine Folgeumsetzung – z.B. die Hydrierung zu TCD-Diol oder die reduktive Aminierung zu TCD-Diamin – benötigten Druck entspannt. Die Entfernung des Rhodiumkatalysators erfolgt dabei vorteilhaft wie in DE-A 1954 315 oder WO 02/20451 beschrieben, an einem primäre, sekundäre, tertiäre oder quaternäre Amingruppen in Basenform enthaltenden Ionenaustauscherharz auf Basis von Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren, z.B. Amberlite® IR45 oder Dowex® 4. Besonders gut geeignet sind makroretikuläre Ionenaustauschertypen, wie Amberlyst® A21, Lewatit® MP62, Lewatit® MP64, Imac® A20, Zerolit® G, Amberlite® IRA93, Amberlyst® A26 oder Amberlyst® A27. Ebenfalls geeignet zur Abtrennung des Rhodiums aus dem Hydroformylierungsaustrag sind makroporöse, makroretikuläre Sulfonsäuregruppen-enthaltende Ionenaustauscherharze auf

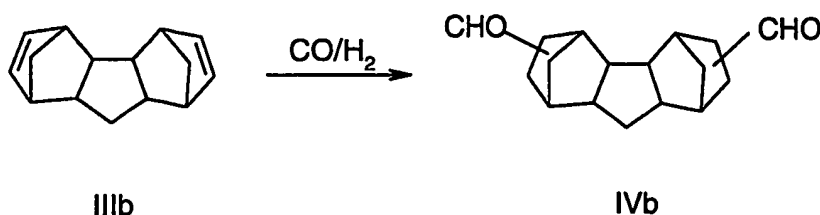
Basis von Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren, wie der in US-A 5208 194 für diesen Zweck genannte Ionenaustauscher Amberlyst® 15. Die Abtrennung des Rhodiumkatalysators aus dem Hydroformylierungsprodukt bei einem noch relativ hohen Druck hat den Vorteil, dass der Rhodiumkatalysator durch das noch vorhandene, im Produktgemisch gelöste CO/H<sub>2</sub>-Gemisch hinreichend stabilisiert wird, so dass es nicht zur Zersetzung der Rhodiumcarbonylverbindung unter Abscheidung von elementarem Rhodium an den Wänden der Apparate und einhergehend damit zu Rhodium-Verlusten kommt. Das Rhodium kann aus den damit beladenen Ionenaustauscherharzen auf einfache Weise, beispielsweise durch deren Veraschung wie in US-A 5208 194 und WO 02/20451 beschrieben, praktisch quantitativ zurückgewonnen werden.

In einer anderen bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahren kann der flüssige Hydroformylierungsaustrag aus der zweiten Reaktionszone auf ungefähr 1 bis 10 bar, vorzugsweise auf Atmosphärendruck entspannt werden. Durch zusätzliche Kühlung kann die Temperatur des flüssigen Hydroformylierungsaustrags auf im Allgemeinen 40 bis 100°C, vorzugsweise auf 60 bis 90°C abgesenkt werden, wodurch ebenfalls eine Stabilisierung des temperaturempfindlichen Rhodiumkatalysators erzielt wird. Die Entspannung kann dabei einstufig oder in mehreren Stufen vorgenommen werden. Der so entspannte und abgekühlte flüssige Hydroformylierungsaustrag kann dann zur Abtrennung des Rhodiumkatalysators in der vorstehend beschriebenen Weise mit einem geeigneten Ionenaustauscher behandelt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von TCD-Dialdehyd durch die Hydroformylierung von Dicyclopentadien kann in glatt analoger Weise auch zur Hydroformylierung der Tricyclopentadien-Isomere IIIa und IIIb zu den entsprechenden Pentacyclopentadecan-Dialdehyden IVa und IVb genutzt werden.



(3)



Die aus den Pentacyclopentadecan-dialdehyden durch Hydrierung bzw. reduktive Aminierung in analoger Weise erhältlichen Pentacyclopentadecan-Dimethylole bzw. Di-

aminomethyl-Derivate finden ähnliche Anwendungen wie das TCD-Diol bzw. das TCD-Diamin.

Wie bereits erwähnt, ist die Darstellung des TCD-Dialdehyds der Schlüsselschritt für die wirtschaftliche Herstellung der Folgeprodukte 3(4),8(9)-Dimethyloltricyclo-  
5 [5.2.10<sup>2,6</sup>]decan (TCD-Diol) und 3(4),8(9)-Diaminomethyltricyclo[5.2.10<sup>2,6</sup>]decan (TCD-Diamin), die auf an sich herkömmliche Weise durch Hydrierung bzw. reduktive Aminierung des TCD-Dialdehyds erhalten werden können. Folglich hat die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zur Herstellung von TCD-Dialdehyd einen entscheidenden Einfluss auf  
10 die Wirtschaftlichkeit der Verfahren zur Herstellung von TCD-Diol und TCD-Diamin.

Dementsprechend betrifft die vorliegende Erfindung weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Tricyclodecandimethylol durch die Hydroformylierung von Dicyclopentadien mittels eines CO/H<sub>2</sub>-Gemisches in Gegenwart eines homogen im Hydroformylierungsmedium gelösten, nicht-ligandmodifizierten Rhodiumkatalysators bei erhöhter  
15 Temperatur und bei erhöhtem Druck zu Tricyclodecandialdehyd, anschließende Abtrennung des Rhodiumkatalysators vom Tricyclodecandialdehyd und Hydrierung des Tricyclodecandialdehyd mittels eines molekularen Wasserstoff enthaltenden Gases an einem heterogenen Katalysator bei erhöhter Temperatur und bei erhöhtem Druck, das  
20 dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Hydroformylierung bei einem Druck von 200 bis 350 bar in mindestens zwei Reaktionszonen durchführt, wobei in einer ersten Reaktionszone eine Reaktionstemperatur von 80 bis 120°C und in einer dieser Reaktionszone nachfolgenden Reaktionszone eine Reaktionstemperatur von 120 bis 150°C eingestellt wird, mit der Maßgabe, dass die Reaktionstemperatur in der nachfolgenden  
25 Reaktionszone um mindestens 5°C höher ist als in der vorausgehenden Reaktionszone.

Erfindungsgemäß wird somit der Schlüsselschritt für die wirtschaftliche Herstellung von TCD-Diol, nämlich die Synthese des TCD-Dialdehyds, wie im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von TCD-Dialdehyd ausgeführt.  
30

Wie bereits bei der Schilderung des erfindungsgemäßen Hydroformylierungsverfahrens erwähnt, kann der Austrag des Hydroformylierungsverfahrens, der im Wesentlichen den TCD-Dialdehyd, den Rhodiumkatalysator und gegebenenfalls der Hydroformylierung zugesetztes Lösungsmittel enthält, nach Abtrennung des Rhodiumkatalysators,  
35 direkt in die Hydrierung zum TCD-Diol eingesetzt werden. Gegebenenfalls im Hydroformylierungsaustrag enthaltenes Lösungsmittel kann aus diesem vor dessen Zufuhr in die Hydrierung abgetrennt werden – insbesondere bei der Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Lösungsmittel, vorzugsweise – insbesondere bei der Verwendung herkömmlicher Lösungsmittel – wird der Hydroformylierungsaustrag ohne vorherige Abtrennung des Lösungsmittels in den Hydrierreaktor geleitet.  
40

Als molekularen Wasserstoff enthaltende Gase können im erfindungsgemäßen Verfahren sowohl Wasserstoff als auch Gasgemische aus Wasserstoff und einem unter den Hydrierbedingungen inerten Gas, wie Stickstoff, Kohlendioxid, Argon und/oder Methan, verwendet werden. Bevorzugt wird nur Wasserstoff verwendet.

5

Der zur Hydrierung von TCD-Dialdehyd zu TCD-Diol zu verwendende Hydrierkatalysator ist nicht Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Folglich dient die nachstehende Aufzählung geeigneter Hydrierkatalysatoren lediglich der Erläuterung und hat nur beispielhaften, jedoch keinen einschränkenden Charakter.

10

Als Hydrierkatalysatoren können zur Hydrierung des TCD-Dialdehyds zu TCD-Diol praktisch alle zur Hydrierung von Carbonylgruppen geeigneten Heterogenkatalysatoren verwendet werden, beispielsweise solche, wie sie in Houben–Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band IV, 1c, S. 16–26, Thieme–Verlag, Stuttgart, 1980, beschrieben werden. Die Hydrierkatalysatoren können im erfindungsgemäßen Verfahren in einem Festbett oder mobil, z.B. in einer Wirbelschicht, im Reaktor angeordnet werden.

15

Bevorzugt werden solche heterogene Hydrierkatalysatoren verwendet, die ein oder mehrere Elemente der Gruppen Ib, VIb, VIIb und VIIIb des Periodensystems der Elemente enthalten. Diese Katalysatoren können weiterhin zur Förderung ihrer katalytischen Aktivität und Selektivität zusätzlich ein oder mehrere Elemente aus den Gruppen Ia, IIa, IIIa, IVa und Va des Periodensystems der Elemente enthalten. Bevorzugte Katalysatoren sind insbesondere solche, die als katalytisch aktive Komponenten z.B. Kupfer, Chrom, Rhenium, Kobalt, Nickel, Rhodium, Ruthenium, Iridium, Palladium, Eisen oder Platin oder Gemische mehrerer dieser Elemente sowie gegebenenfalls als weitere, ihre katalytische Aktivität und Selektivität beeinflussende Komponenten z.B. Indium, Zinn oder Antimon enthalten. Besonders bevorzugt werden zur Hydrierung des TCD-Dialdehyds Hydrierkatalysatoren verwendet, die Kobalt, Nickel und/oder Kupfer enthalten.

20

25

30

Als Heterogenkatalysatoren können sowohl sogenannte Fällungskatalysatoren als auch herkömmliche Trägerkatalysatoren eingesetzt werden, die durch Aufbringung der katalytisch aktiven Komponente auf ein Trägermaterial hergestellt worden sind.

35

40

Die Fällungskatalysatoren können hergestellt werden, indem man ihre katalytisch aktiven Komponenten aus deren Salzlösungen, insbesondere aus den Lösungen von deren Nitraten und/oder Acetaten durch Zugabe von Lösungen von Alkalimetall– und/oder Erdalkalimetallhydroxyd– und/oder Carbonatlösungen, z.B. als schwerlösliche Hydroxide, Oxidhydrate, basische Salze oder Carbonate ausfällt, den erhaltenen Niederschlag anschließend trocknet und diesen dann durch Calcinierung bei im allgemeinen 300 bis 700°C, insbesondere 400 bis 600°C in die entsprechenden Oxide, Mischoxide und/oder gemischtvalentigen Oxide umwandelt, welche durch eine Behandlung

mit Wasserstoff oder Wasserstoff enthaltenden Gasen bei in der Regel 50 bis 700°C , insbesondere bei 100 bis 400°C zu den betreffenden Metallen und/oder oxidischen Verbindungen niedriger Oxidationsstufe reduziert und in ihre eigentliche, katalytisch aktive Form überführt werden. Anstelle von Wasserstoff können zu diesem Zweck auch  
5 andere geeignete Reduktionsmittel, z.B. Hydrazin, verwendet werden, bevorzugt ist jedoch die Verwendung von Wasserstoff. Dabei wird in der Regel so lange reduziert, bis praktisch kein Wasserstoff mehr verbraucht wird. Bei der Herstellung von Fällungskatalysatoren, die ein Trägermaterial enthalten, kann die Fällung der katalytisch aktiven Komponenten in Gegenwart des betreffenden Trägermaterials erfolgen. Die katalytisch  
10 aktiven Komponenten können vorteilhaft aber auch gleichzeitig mit dem Trägermaterial aus den betreffenden Salzlösungen gefällt werden. Geeignete Trägermaterialien sind z.B. die Oxide des Aluminiums, des Titans, Zinkoxid, Zirkoniumdioxid, Siliciumdioxid, Tonerden, z.B. Montmorillonite, Silikate, wie Magnesium- oder Aluminiumsilikate, Kieselgur oder Zeolithe, wie ZSM-5- oder ZSM-10-Zeolithe. Es können auch Mischun-  
15 gen solcher Trägermaterialien verwendet werden. Gewünschtenfalls kann der getrocknete Niederschlag aus der Fällung vor der Calcinierung mit Formhilfsmitteln, wie Graphit, Talk oder Stearin, und/oder mit Porenbildnern wie Cellulose, Methylcellulose, Stärke, Wachs, Paraffin und/oder einem Polyalkylenglykol, versetzt und zu Katalysatorformkörpern wie Tabletten, Kugeln, Ringen oder Strängen verpresst oder extrudiert  
20 werden.

Bevorzugt werden Hydrierkatalysatoren eingesetzt, welche die die Hydrierung katalysierenden Metalle oder Metallverbindungen auf einem Trägermaterial abgeschieden enthalten. Außer den obengenannten Fällungskatalysatoren, welche außer den kataly-  
25 tisch aktiven Komponenten noch zusätzlich ein Trägermaterial enthalten, eignen sich für die Herstellung des TCD-Diols im allgemeinen solche Trägerkatalysatoren besonders gut, bei denen die katalytisch aktiv wirkenden Komponenten z.B. durch Imprägnierung auf ein Trägermaterial aufgebracht worden sind.

30 Die Art der Aufbringung der katalytisch aktiven Metalle auf den Träger ist in der Regel nicht kritisch und kann auf verschiedenerlei Art und Weise bewerkstelligt werden. Die katalytisch aktiven Metalle können auf diesen Trägermaterialien z.B. durch Tränkung mit Lösungen oder Suspensionen der Salze oder Oxide der betreffenden Elemente, Trocknung und anschließende Reduktion der Metallverbindungen zu den betreffenden  
35 Metallen oder Verbindungen niedriger Oxidationsstufe mittels eines Reduktionsmittels, beispielsweise mit Wasserstoff, Wasserstoff enthaltenden Gasen oder Hydrazin, vorzugsweise mit Wasserstoff enthaltenden Gasen, aufgebracht werden. Die Reduktion der auf dem Trägermaterial abgeschiedenen Metallverbindungen kann unter den gleichen Bedingungen erfolgen, wie sie zuvor bei den Fällungskatalysatoren geschildert  
40 wurden. Eine andere Möglichkeit zur Aufbringung der katalytisch aktiven Metalle auf diese Träger besteht darin, die Träger mit Lösungen thermisch leicht zersetzbarer Salze, z.B. mit Nitraten oder thermisch leicht zersetzbaren Komplexverbindungen, z.B.



- Carbonyl- oder Hydrido-Komplexen der katalytisch aktiven Metalle, zu imprägnieren und den so getränkten Träger zwecks thermischer Zersetzung der adsorbierten Metallverbindungen auf Temperaturen von 300 bis 600°C zu erhitzen. Diese thermische Zersetzung wird vorzugsweise unter einer Schutzgasatmosphäre vorgenommen. Geeignete Schutzgase sind z.B. Stickstoff, Kohlendioxid, Wasserstoff oder die Edelgase. Weiterhin können die katalytisch aktiven Metalle auf dem Katalysatorträger durch Aufdampfen oder durch Flammgespritzen abgeschieden werden. In diesem Falle können als Trägermaterialien auch Metalldrahtnetze oder Metallfolien dienen.
- 10 Der Gehalt der Trägerkatalysatoren an den katalytisch aktiven Metallen ist prinzipiell für das Gelingen der Hydrierung nicht kritisch. Es versteht sich für den Fachmann von selbst, dass höhere Gehalte dieser Trägerkatalysatoren an katalytisch aktiven Metallen zu höheren Raum-Zeit-Umsetzungen führen können als niedrigere Gehalte. Im allgemeinen werden Trägerkatalysatoren verwendet, deren Gehalt an katalytisch aktiven
- 15 Metallen 0,1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator beträgt. Da sich diese Gehaltsangaben auf den gesamten Katalysator inklusive Trägermaterial beziehen, die unterschiedlichen Trägermaterialien jedoch sehr unterschiedliche spezifische Gewichte und spezifische Oberflächen haben, können diese Angaben auch unter- oder überschritten werden, ohne dass sich dies
- 20 nachteilig auf das Ergebnis des erfindungsgemäßen Verfahrens auswirkt. Selbstverständlich können auch mehrere der katalytisch aktiven Metalle auf dem jeweiligen Trägermaterial aufgebracht sein. Weiterhin können die katalytisch aktiven Metalle, beispielsweise nach den Verfahren von DE-A 25 19 817, EP-A 147 219 und EP-A 285 420 auf den Träger aufgebracht werden. In den Katalysatoren gemäß den
- 25 vorgenannten Schriften liegen die katalytisch aktiven Metalle als Legierungen vor, die durch thermische Behandlung und/oder Reduktion der z.B. durch Tränkung auf einem Träger abgeschiedenen Salze oder Komplexe der zuvor genannten Metalle, erzeugt werden.
- 30 Als Trägermaterialien können im allgemeinen die Oxide des Aluminiums, des Titans, Zinkoxid, Zirkoniumdioxid, Siliciumdioxid, Tonerden, z.B. Montmorillonite, Silikate, wie Magnesium- oder Aluminiumsilikate, Zeolithe, wie ZSM-5- oder ZSM-10-Zeolithe, sowie Aktivkohle verwendet werden. Bevorzugte Trägermaterialien sind Aluminiumoxide, Titandioxide, Siliziumdioxid, Zirkoniumdioxid, Kieselgur oder Aktivkohle. Selbstver-
- 35 ständlich können auch Mischungen verschiedener Trägermaterialien als Träger Hydrierkatalysatoren dienen.
- Als für die Hydrierung von TCD-Dialdehyd zu TCD-Diol einsetzbare Hydrierkatalysatoren seien die folgenden beispielhaft genannt:
- 40 Kobalt auf Aktivkohle, Kobalt, Kobalt auf Siliziumdioxid, Kobalt auf Aluminiumoxid, Eisen auf Aktivkohle, Mangan auf Aktivkohle, Nickel, Nickel auf Siliziumdioxid, Nickel auf Kieselgur, Kupfer auf Aktivkohle, Kupfer auf Siliziumdioxid, Kupfer auf Aluminiumoxid,

Kupferchromit, Kupfer/Nickel-Fällungskatalysatoren, sowie die Katalysatoren gemäß DE-A 3932 332, WO 01/87809, EP-A 44 444, EP-A 224 872, DE-A 39 04 083, DE-A 23 21 101, EP-A 415 202, DE-A 23 66 264, DE-A 2628 987, EP-A 394 842 und EP-A 100 406.

5

Die Hydrierbedingungen, also Druck und Temperatur, unterliegen hinsichtlich des Ausgangsmaterials TCD-Dialdehyd und das Hydrierprodukts TCD-Diol keinen besonderen Anforderungen. In Anbetracht der Vielfalt unterschiedlicher geeigneter Hydrierkatalysatoren, die teils käuflich erwerblich, teils nach veröffentlichten Stand der Technik herstellbar sind, werden im Allgemeinen zunächst solche Hydrierbedingungen gewählt, wie sie den optimalen Arbeitsbedingungen des jeweils verwendeten Hydrierkatalysators entsprechen und wie sie bei käuflichen Katalysatoren in den betreffenden Betriebsanleitungen oder bei aus dem druckschriftlichem Stand der Technik bekannten Katalysatoren, in den betreffenden Dokumenten offenbart sind. Die so eingestellten Hydrierbedingungen können dann in Routineversuchen weiter optimiert werden.

15

Die Hydrierung des TCD-Dialdehyds kann in Rührkesseln mittels einer Suspension feiner Hydrierkatalysatorpartikel, z.B. Raney-Nickel oder Raney-Kobalt, durchgeführt werden, bevorzugt wird der Hydrierkatalysator in einem Festbett im Hydrierreaktor angeordnet, über das die Reaktionsmischung in Sumpf- oder Rieselfahrweise geleitet werden kann. Geeignete Reaktoren hierfür sind z.B. Rohrreaktoren oder Schlaufenreaktoren durch die die Reaktionsmischung im Kreis über das Katalysatorfestbett gepumpt wird. Vorteilhaft kann dabei in der Reaktorschleife eine Kühlvorrichtung z.B. in Form eines Wärmetauschers zur Abfuhr der Hydrierwärme angebracht sein. Hinsichtlich der bei der Hydrierung freiwerdenden hohen Wärmemenge kann es auch vorteilhaft sein, die Hydrierung stufenweise in zwei oder mehr in Reihe geschalteten Hydrierreaktoren, gewünschtenfalls mit Zwischenkühlung der Reaktionsmischung vor deren Eintritt in den zweiten Reaktor vorzunehmen und dabei im ersten Reaktor nur bis zu einem Teilumsatz des TCD-Dialdehyds zu hydrieren.

25

Zur Unterdrückung von Nebenreaktionen, wie Acetalbildung oder Aldolkondensation, kann dem TCD-Dialdehyd vor dessen Einleitung in den Hydrierreaktor Wasser in einer Menge von bis 10 Gew.-% zugesetzt werden.

30

Nach Entspannung des Hydrieraustrags und destillativer Abtrennung gegebenenfalls darin enthaltener Lösungsmittel und Wasser, kann das TCD-Diol destillativ, vorzugsweise bei vermindertem Druck gereinigt werden. Nach einer bevorzugten Ausgestaltung des Verfahrens kann das TCD-Diol mittels Wasserdampfdestillation, gewünschtenfalls bei vermindertem Druck, von niedrig siedenden Verunreinigungen abgetrennt werden. Bei dieser Reinigungsmethode werden die Leichtsieder mittels Wasserdampf aus dem TCD-Diol-Rohprodukt gestrippt. Da das Ausgangsmaterial TCD-Dialdehyd in

40

Form eines Isomerengemisches in die Hydrierung eingesetzt wird, fällt das TCD-Diol ebenfalls als Isomerengemisch an.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Diaminomethyl-tricyclodecan durch die Hydroformylierung von Dicyclopentadien mittels eines CO/H<sub>2</sub>-Gemisches in Gegenwart eines homogen im Hydroformylierungsmedium gelösten nicht-ligandmodifizierten Rhodiumkatalysators bei erhöhtem Druck und bei erhöhter Temperatur, anschließende Abtrennung des Rhodiumkatalysators vom Tricyclodecandialdehyd und reduktive Aminierung des Tricyclodecandialdehyds an einem heterogenen Katalysator in Gegenwart eines molekularen Wasserstoff enthaltenden Gases und Ammoniak bei erhöhter Temperatur und bei erhöhtem Druck, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Hydroformylierung bei einem Druck von 200 bis 350 bar in mindestens zwei Reaktionszonen durchführt, wobei in einer ersten Reaktionszone eine Reaktionstemperatur von 80 bis 120°C und in einer dieser Reaktionszone nachfolgenden Reaktionszone eine Reaktionstemperatur von 120 bis 150°C eingestellt wird, mit der Maßgabe, dass die Reaktionstemperatur in der nachfolgenden Reaktionszone um mindestens 5°C höher ist als in der vorausgehenden Reaktionszone.

Erfindungsgemäß wird somit der Schlüsselschritt für die wirtschaftliche Herstellung von TCD-Diamin, nämlich die Hydroformylierung des Dicyclopentadien zu TCD-Dialdehyd, wie im erfindungsgemäßen Hydroformylierungsverfahren ausgeführt.

Wie bereits bei der Schilderung des erfindungsgemäßen Hydroformylierungsverfahrens erwähnt, kann der Austrag des Hydroformylierungsverfahrens, der im Wesentlichen den TCD-Dialdehyd, den Rhodiumkatalysator und gegebenenfalls der Hydroformylierung zugesetztes Lösungsmittel enthält, nach Abtrennung des Rhodiumkatalysators, direkt in die reduktive Aminierung zum TCD-Diamin eingesetzt werden. Gegebenenfalls im Hydroformylierungsaustrag enthaltenes Lösungsmittel kann aus diesem vor dessen Zufuhr in die Aminierung – insbesondere bei der Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Lösungsmittel - abgetrennt werden, vorzugsweise – insbesondere bei der Verwendung herkömmlicher Lösungsmittel – wird der Hydroformylierungsaustrag ohne vorherige Abtrennung des Lösungsmittels in den Aminierungsreaktor geleitet.

Wurde bei der Hydroformylierung TCD-Diol als Lösungsmittel verwendet, so wird dieses am Aminierungskatalysator ebenfalls zu TCD-Diamin umgesetzt. Dies beruht darauf, dass die Aminierungskatalysatoren ihrer Natur nach Hydrierkatalysatoren sind, die als solche als Gleichgewichtsreaktion auch die Dehydrierung von Alkoholen zu Aldehyden bewirken. Das im TCD-Dialdehyd gegebenenfalls enthaltene TCD-Diol wird folglich zunächst am Aminierungskatalysator zum TCD-Dialdehyd dehydriert, der mit dem dem Aminierungsreaktor zugeführten Ammoniak ein Imin bildet, welches dann am Aminierungskatalysator zum Amin hydriert wird. Dementsprechend wird bei der reduktiven Aminierung von TCD-Dialdehyd Wasserstoff in stöchiometrischer Menge zur Re-

duktion des Imins verbraucht, wohingegen bei der Aminierung des TCD-Diols zunächst Wasserstoff durch Dehydrierung intermediär freigesetzt wird, der dann in der Folgereaktion wiederum zur Hydrierung des Imins zum Amin verbraucht wird. Beide Reaktionen laufen nebeneinander am Aminierungskatalysator ab. Auch wenn bei der Aminierung des TCD-Diols formal kein Wasserstoff verbraucht wird, ist die Anwesenheit von molekularem Wasserstoff bei der Durchführung der Aminierung des TCD-Diols zur Aktivierung des Aminierungskatalysators zwingend. Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass anstelle von TCD-Dialdehyd gewünschtenfalls auch dessen Mischungen mit TCD-Diol in die Aminierung eingesetzt werden können.

Die reduktive Aminierung des TCD-Dialdehyds zum TCD-Diamin mittels molekularen Wasserstoff enthaltenden Gasen und Ammoniak kann auf an sich herkömmliche Weise bei einem Druck von im Allgemeinen 1 bis 400 bar, bevorzugt von 10 bis 250 bar und besonders bevorzugt von 30 bis 200 bar und bei einer Reaktionstemperatur von im Allgemeinen 50 bis 250°C, bevorzugt von 80 bis 200°C und besonders bevorzugt von 100 bis 200°C bewerkstelligt werden. Als molekularen Wasserstoff enthaltende Gase können im erfindungsgemäßen Verfahren sowohl reiner Wasserstoff als auch Gasgemische aus Wasserstoff und einem unter den Hydrierbedingungen inerten Gas, wie Stickstoff, Kohlendioxid, Argon und/oder Methan, verwendet werden.

Das Ammoniak kann dabei in stöchiometrischer Menge bezüglich der beiden im TCD-Dialdehyd vorhandenen Carbonylgruppen eingesetzt werden, im Allgemeinen wird das Ammoniak zur Verringerung der Bildung von sekundären oder tertiären Aminen in einem 5 bis 250-fachen, bevorzugt in einem 10 bis 100-fachen und besonders bevorzugt in einem 25 bis 80-fachen molaren Überschuss pro Mol zu aminierender Carbonylgruppe zugeführt. Der molekulare Wasserstoff wird im Allgemeinen in einer Menge von 0,5 bis 40, vorzugsweise von 2 bis 30 und besonders bevorzugt von 4 bis 30 Mol/Mol zu aminierender Carbonylgruppe zugesetzt. Auch falls TCD-Diol im Ausgangsmaterial enthalten ist, wird im Allgemeinen ein Wasserstoffüberschuss von 0,5 bis 40, vorzugsweise von 2 bis 30, insbesondere von 4 bis 30 Mol/Mol zu aminierender Methylolgruppe angewandt.

Der zur reduktiven Aminierung eingesetzte Heterogenkatalysator ist nicht Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Es können sämtliche üblicherweise für die reduktive Aminierungen verwendete Heterogenkatalysatoren auch zur reduktiven Aminierung des TCD-Dialdehyds eingesetzt werden. Da es sich bei den heterogenen Katalysatoren für die reduktive Aminierung um Hydrierkatalysatoren handelt, können praktisch die gleichen Katalysatoren, wie sie für die Hydrierung von TCD-Dialdehyd zu TCD-Diol genannt wurden, auch für die reduktive Aminierung von TCD-Dialdehyd bzw. TCD-Diol zu TCD-Diamin benutzt werden.

Vorzugsweise werden solche Katalysatoren verwendet, die in der aktiven Katalysatormasse bis zu 100 Gew.-% mindestens eines Elements oder mindestens einer Verbindung eines Elements aus der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente enthalten, also aus der Gruppe bestehend aus Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd und Pt. Die aktive Katalysatormasse kann weiterhin, in einer bevorzugten Ausführungsform, bis zu 50 Gew.-% mindestens eines Elements oder mindestens einer Verbindung eines Elements aus der Gruppe IB des Periodensystems der Elemente enthalten, also aus der Gruppe bestehend aus Cu, Ag und Au, vorzugsweise Cu. Die Menge an Metall oder Verbindung eines Metalls der Gruppe IB liegt in einer weiter bevorzugten Ausführungsform bei 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere bei 10 bis 25 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der aktiven Katalysatormasse.

Die Katalysatoren können als Fällungskatalysator oder in geträgerter Form eingesetzt werden. Bei Einsatz von geträgerten Katalysatoren beträgt der Anteil des Trägers an der Gesamtmasse des Katalysators (Aktivmasse plus Träger) im Allgemeinen 10 bis 90 Gew.-%.

Als Träger können alle bekannten geeigneten Träger verwendet werden, beispielsweise Aktivkohle, Siliciumcarbid oder Metalloxide. Der Einsatz von Metalloxiden ist bevorzugt. Von den Metalloxiden werden vorzugsweise Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Zinkoxid, Magnesiumoxid oder deren Gemische verwendet, die gegebenenfalls mit Alkali- und/oder Erdalkalimetalloxiden dotiert sind. Besonders bevorzugt sind  $\gamma$ -Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Zirkoniumdioxid oder Titandioxid oder Gemische davon, insbesondere  $Al_2O_3$ . Die Träger können in beliebiger Form eingesetzt werden, beispielsweise als Extrudate (in Form von Strängen), Pellets, Tabletten, Monolithe, Gewebe, Gestricke oder pulverförmig. Die geträgerten Katalysatoren können nach allgemein bekannten Verfahren hergestellt werden.

Die reduktive Aminierung des TCD-Dialdehyds kann auf an sich herkömmliche in für reduktive Aminierungsreaktionen üblicherweise verwendeten Reaktoren durchgeführt werden. Beispielsweise kann die Herstellung des TCD-Diamins in Rührkesseln mit im Reaktionsgemisch suspendierten, feinteiligen Katalysatoren, wie Raney-Nickel oder Raney-Kobalt, vorgenommen werden. Bevorzugt wird der Aminierungskatalysator in einem oder mehreren Festbetten angeordnet, die in herkömmlichen Rohr- oder Schlaufenreaktoren installiert werden können und über die die flüssige Reaktionsmischung in Sumpf- oder Rieselfahreweise geleitet werden kann. Zur Abfuhr der bei der reduktiven Aminierung entstehenden Reaktionswärme werden die Reaktoren vorteilhaft mit Kühlvorrichtungen, beispielsweise Wärmetauschern, ausgestattet. In Anbetracht der bei reduktiven Aminierung entstehenden Reaktionswärme kann es auch vorteilhaft sein, die reduktive Aminierung stufenweise in zwei oder mehr in Reihe geschalteten Reaktoren oder an mehreren Festbetten, gewünschtenfalls mit Zwischenkühlung der Reaktionsmischung vor deren Eintritt in den nachfolgende Reaktor oder das nachfolgende

Katalysatorfestbett vorzunehmen und dabei im vorausgehenden Reaktor oder am vorausgehenden Festbett die Umsetzung nur bis zu einem Teilumsatz des TCD-Dialdehyds vorzunehmen.

- 5 Nach Entspannung des Reaktionsaustrags aus dem Aminierungsreaktor und gewünschtenfalls Rückführung von nicht-umgesetztem Wasserstoff und Ammoniak in die reduktive Aminierung und gegebenenfalls destillativer Abtrennung von im Reaktionsgemisch enthaltenem Lösungsmittel und durch die reduktive Aminierung gebildeten Wasser, kann das TCD-Diamin gewünschtenfalls, vorzugsweise bei vermindertem
- 10 Druck gereinigt werden. Da das Ausgangsmaterial TCD-Dialdehyd und gegebenenfalls TCD-Diol in Form eines Isomerengemisches in die reduktive Aminierung eingesetzt wird, fällt das TCD-Diamin ebenfalls als Isomerengemisch an.

- 15 Anstelle von Ammoniak können auch primäre und sekundäre Amine, z.B. C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Monoalkylamine, N,N-C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Dialkylamine oder Arylamine, vorzugsweise C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Monoalkylamine oder N,N-C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Dialkylamine als Ausgangsmaterial in die reduktive Aminierung eingesetzt werden, wobei dann die am Stickstoffatom entsprechende substituierten TCD-Diamine entstehen.

- 20 Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele erläutert.

#### Analytik:

- Sämtliche Produktgemische wurden gaschromatisch analysiert und die Anteile der einzelnen Komponenten in Flächen-% angegeben. Unterschiede in der Empfindlichkeit
- 25 der Detektion der einzelnen Komponenten durch den GC-Detektor wurden nicht durch Eichung korrigiert.

#### Vergleichsbeispiel 1

Hydroformylierung von Dicyclopentadien bei 130°C und 600bar

30

5 mg Rh(CO)<sub>2</sub>(acac)  $\pm$  47 Gew.-ppm wurden in 100 g Dicyclopentadien gelöst, der Ansatz in einen Autoklaven gefüllt und 200 bar CO/H<sub>2</sub> (1:1) aufgepresst. Danach wurde auf 130°C geheizt und nach Erreichen der Temperatur der Druck mit CO/H<sub>2</sub> (1:1) auf 600 bar eingestellt. Die Temperatur und der Druck wurden für zehn Stunden gehalten.

- 35 Nach dem Abkühlen wurde eine Probe mittels Gaschromatographie untersucht:

Dicyclopentadien	0,3 Fl.-%
TCD-Monoaldehyd	65,2 Fl.-%
TCD-Dialdehyd	5,9 Fl.-%
Summe der Hochsieder	27,2 Fl.-%

40

Fl.-%: Flächenprozent = Fläche einzelner Peaks im Gaschromatogramm bezogen auf die Gesamtfläche sämtlicher Peaks x 100

acac = Acetylacetonat

- Vergleichsbeispiel 1 zeigt, dass selbst bei einer Rhodiumkonzentration von 47 Gew.-ppm bei einer relativ hohen Hydroformylierungstemperatur von 130°C und selbst unter einem sehr hohen CO/H<sub>2</sub>-Druck von 600 bar bei der Hydroformylierung von Dicyclopentadien auch nach 10 Stunden Reaktionszeit nur wenig TCD-Dialdehyd gebildet wird und die Hydroformylierungsreaktion auf der Stufe des TCD-Monoaldehyds stehen bleibt.

#### 10 Vergleichsbeispiel 2

Hydroformylierung von Dicyclopentadien bei 110°C und 280 bar

- 500 g Dicyclopentadien und 400 g Toluol wurden in einen Autoklaven eingefüllt und 20 bar CO/H<sub>2</sub> (1:1) aufgepresst. Dann wurde der Autoklav auf 110°C geheizt und der Druck mit CO/H<sub>2</sub> (1:1) auf 220 bar eingestellt. Die Katalysatorlösung, bestehend aus 25,8 mg Rh(CO)<sub>2</sub>(acac) ( $\approx$  12 Gew.-ppm Rh bezogen auf den gesamten Reaktionsansatz) in 100 g Toluol, wurde über eine Schleuse zugegeben und dabei der Druck auf 280 bar eingestellt. Eine Temperatur von 110°C und ein Druck von 280 bar wurden über zehn Stunden hinweg gehalten.

20

Es wurden Proben aus dem Autoklaven entnommen und mittels Gaschromatographie untersucht (Angaben in Flächen-%, Toluol herausgerechnet):

Verbindung	nach 1 h	nach 2 h
Dicyclopentadien	1,7	0,3
TCD-Monoaldehyd	91,5	71,5
TCD-Dialdehyd	3,9	22,8
Summe der Hochsieder	1,3	1,6

- Vergleichsbeispiel 2 belegt, dass die Hydroformylierung von Dicyclopentadien bei einer relativ niedrigen Reaktionstemperatur von 110°C bei einem CO/H<sub>2</sub>-Druck von 280 bar und einer Rh-Konzentration von 12 Gew.-ppm sehr langsam und nur mit einer sehr geringen Raum-Zeit-Ausbeute verläuft. Nach zwei Stunden Reaktionszeit beträgt das TCD-Dialdehyd-/TCD-Monoaldehyd-Verhältnis nur 1:3.

30

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

Hydroformylierung von Dicyclopentadien bei 110/130°C und 280 bar

- 500 g Dicyclopentadien und 400 g Toluol wurden in einen Autoklaven eingefüllt und 20 bar CO/H<sub>2</sub> (1:1) aufgepresst. Dann wurde der Autoklav auf 110°C geheizt und der Druck mit CO/H<sub>2</sub> (1:1) auf 220 bar eingestellt. Die Katalysatorlösung, bestehend aus

- 25,8 mg  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$  ( $\approx 12$  Gew.-ppm bezogen auf den gesamten Reaktionsansatz) in 100 g Toluol, wurde über eine Schleuse zugegeben und dabei der Druck auf 280 bar eingestellt; dieser Druck wurde über die gesamte Reaktionszeit gehalten. In der ersten Stunde wurde die Temperatur bei 110°C gehalten, anschließend wurde die Temperatur auf 130°C erhöht und die Reaktion noch weitere drei Stunden fortgeführt.

Es wurden Proben aus dem Autoklaven entnommen und mittels Gaschromatographie untersucht (Angaben in Flächen-%, Toluol herausgerechnet):

Verbindung	nach 1 h	nach 2 h	nach 2,5 h
Dicyclopentadien	0,3	0,1	0,1
TCD-Monoaldehyd	97,2	9,8	2,9
TCD-Dialdehyd	2,1	89,9	93,4
Summe der Hochsieder	9,6	2,3	0,2

10

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

Kontinuierliche Hydroformylierung von Dicyclopentadien in einer Miniplant mit anschließender Hydrierung des TCD-Dialdehyds zum TCD-Diol.

- 15 Die Beschreibung des Aufbaus und des Betriebs der Miniplant nimmt Bezug auf die der Anmeldung beigefügte schematische Zeichnung.

- Das Dicyclopentadien gelöst in Pentanol (1) wurde mit einer Pumpe in den Reaktor 3 gefördert. In den Olefinstrom wird außerdem das Synthesegas (2;  $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$ ) dosiert. Der Katalysator wurde als  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$  ( $\text{acac} = \text{Acetylacetonat}$ ) bereits im Olefin gelöst. Aus dem ersten Reaktor 3 gelangte das Reaktionsgemisch in den zweiten Reaktor 4 und von dort in den Abscheider 5. Dort wurde über Kopf ein Abgasstrom abgenommen und die flüssige Phase im Sumpf über das Ionenaustauscherbett 7 geleitet. Nach dem Ionenaustauscherbett 7 gelangte das Reaktionsgemisch in den Niederdruckabscheider 8 wo wieder Gas- (9) und Flüssigphase (10) getrennt wurden. Die Flüssigphase 10 wurde in einen Hydrierreaktor 13 gefördert. In diesen Reaktor wurden außerdem Wasser (11) und Wasserstoff (12) dosiert. Der Austrag des Hydrierreaktors 13 wurde in einem Gasabscheider 14 vom Gas befreit und der Rohalkohol 16 entnommen.

30

Die Miniplant wurde mit folgenden Parametern betrieben:

Olefinzulauf 1

400 g/h Dicyclopentadien:Pentanol = 50:50 w/w

10 Gew.-ppm Rhodium

- 35 Reaktor 3

110°C, 280 bar



Reaktor 4

130°C, 280 bar

Abgas 6 und 9

ca. 50 NI/h

- 5 Die Verweilzeit in beiden Reaktoren betrug jeweils ca. 3 Stunden.

Ionentauscherbett 7

80°C, 7 bar

Amberlyst® A21

Wasserdosierung 11

- 10 40 g/h

Hydrierreaktor 13

170 bis 180°C, 280 bar

- 15 In dem in Rieselfahrweise betriebenen Hydrierreaktor waren zwei Hydrierkatalysatoren in Festbetten angeordnet. Die erste, zum Zulauf des Reaktors hin gelegene Katalysatorschüttung, bestand aus 1 l eines Kobalt-Fällungskatalysators der folgenden Zusammensetzung:

67 Gew.-% Kobalt, berechnet als CoO

- 20 19 Gew.-% Kupfer, berechnet als CuO

7 Gew.-% Mangan, berechnet als  $Mn_3O_4$

4 Gew.-% Molybdän, berechnet als  $MoO_3$

3 Gew.-% Phosphor, berechnet als  $H_3PO_4$ .

- 25 Die zweite, zum Reaktorauslauf hin gelegene Katalysatorschüttung bestand aus einem Nickel auf Kieselsäure-Trägerkatalysator der folgenden Zusammensetzung:

8 Gew.-% Nickel, berechnet als Ni

13 Gew.-% Molybdän, berechnet als  $MoO_3$

- 30 Rest:  $SiO_2$ .

Nach der Hydrierung hatte das Reaktionsgemisch gemäß dem Gaschromatogramm folgende Zusammensetzung in Flächen-%:

Pentanol 45 %

- 35 TCD-Monoalkohol 5 %

TCD-Diol 50 %

- 40 940 g dieses Austrages wurden in einer Laborapparatur destilliert und es wurden 460 g TCD-Diol mit einer OH-Zahl von 550 mg KOH/g Probe erhalten. Die OH-Zahl, auch Hydroxylzahl genannt, ist als die Maßzahl definiert, die angibt, wie viel Milligramm Kaliumhydroxid der Essigsäuremenge äquivalent sind, die von 1 g Substanz bei der Acetylierung gebunden wird. Die Probe wird zur Bestimmung der OH-Zahl mit Essigsäu-

reanhydrid-Pyridin gekocht und die entstehende Säure mit KOH-Lösung titriert (DIN 53240 und DIN 16945). TCD-diol hat eine theoretische OH-Zahl von 572 mg KOH/g Probe. Damit liegt der Gehalt an TCD-Diol in der Probe bei  $(550/572) \times 100 \approx 96 \%$ .

5

Beispiel 5 (erfindungsgemäß)

Reduzierende Aminierung von TCD-Dialdehyd

10 TCD-Dialdehyd aus der Miniplant wurde an Raney-Ni in Tetrahydrofuran reduktiv aminiert. Dazu wurden 20 g TCD-Dialdehyd (mit 90 % Reinheit) in 70 g THF und 30 g  $\text{NH}_3$  an 5 g Raney-Ni während eines Zeitraums von 10 Stunden im Autoklaven bei  $100^\circ\text{C}/200 \text{ bar H}_2$  umgesetzt.

15 Nach Versuchsende wurde der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde mittels GC-MS-Kopplung untersucht: Dabei wurden die isomeren Diamine gefunden, außerdem nicht umgesetzter Dialdehyd. Die vom lösungsmittelfreien Austrag bestimmte Aminzahl betrug 504 mg KOH/g (Theorie: 583 mg KOH/g). Unter der Aminzahl wird diejenige Menge Kaliumhydroxid in mg verstanden, die dem Aminanteil von 1 g Substanz äquivalent ist. Zu ihrer Bestimmung wird die Probe mit Salz-

20 säure in Methanol titriert und der Salzsäureverbrauch gemäß DIN 53176 in KOH-Äquivalente umgerechnet. TCD-Diamin hat eine theoretische Aminzahl von 583 mg KOH/g Probe. Damit liegt der Gehalt an TCD-Diamin in der Probe bei  $(504/583) \times 100 \approx 86 \%$ .

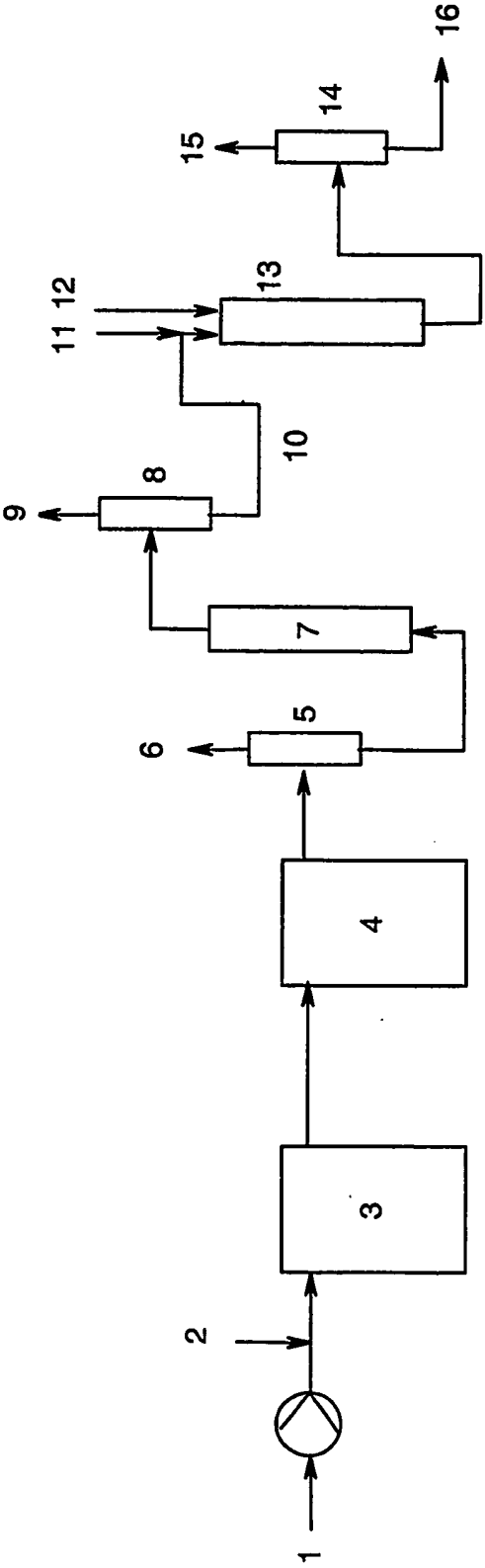
## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Tricyclodecandialdehyd durch die Hydroformylierung von Dicyclopentadien mittels eines CO/H<sub>2</sub>-Gemisches in Gegenwart eines homogen im Hydroformylierungsmedium gelösten, nicht-ligandmodifizierten Rhodiumkatalysators bei erhöhter Temperatur und bei erhöhtem Druck, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydroformylierung bei einem Druck von 200 bis 350 bar in mindestens zwei Reaktionszonen durchführt, wobei in einer ersten Reaktionszone eine Reaktionstemperatur von 80 bis 120°C und in einer dieser Reaktionszone nachfolgenden Reaktionszone eine Reaktionstemperatur von 120 bis 150°C eingestellt wird, mit der Maßgabe, dass die Reaktionstemperatur in der nachfolgenden Reaktionszone um mindestens 5°C höher ist als in der vorausgehenden Reaktionszone.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydroformylierung bei einer Konzentration des Rhodiumkatalysators, berechnet als Rh, von 2 bis 20 Gew.-ppm im Hydroformylierungsmedium, durchführt.
3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydroformylierung bei einer Reaktionstemperatur von 105 bis 115°C in der ersten Reaktionszone und bei einer Reaktionstemperatur von 130 bis 140°C in der nachfolgenden Reaktionszone durchführt.
4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydroformylierung in zwei Reaktionszonen durchführt.
5. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur in der nachfolgenden Reaktionszone um mindestens 15°C höher ist als in der ihr vorausgehenden Reaktionszone.
6. Verfahren zur Herstellung von Tricyclodecandimethylol durch die Hydroformylierung von Dicyclopentadien mittels eines CO/H<sub>2</sub>-Gemisches in Gegenwart eines homogen im Hydroformylierungsmedium gelösten, nicht-ligandmodifizierten Rhodiumkatalysators bei erhöhter Temperatur und bei erhöhtem Druck zu Tricyclodecandialdehyd, anschließende Abtrennung des Rhodiumkatalysators vom Tricyclodecandialdehyd und Hydrierung des Tricyclodecandialdehyd mittels eines molekularen Wasserstoff enthaltenden Gases an einem heterogenen Katalysator bei erhöhter Temperatur und bei erhöhtem Druck, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydroformylierung bei einem Druck von 200 bis 350 bar in mindestens zwei Reaktionszonen durchführt, wobei in einer ersten Reaktionszone eine Reaktionstemperatur von 80 bis 120°C und in einer dieser Reaktionszone nachfolgenden Reaktionszone eine Reaktionstemperatur von 120 bis 150°C eingestellt wird,

mit der Maßgabe, dass die Reaktionstemperatur in der nachfolgenden Reaktionszone um mindestens 5°C höher ist als in der vorausgehenden Reaktionszone.

- 5    7.    Verfahren zur Herstellung von Diaminomethyl-tricyclodecan durch die Hydroformylierung von Dicyclopentadien mittels eines CO/H<sub>2</sub>-Gemisches in Gegenwart eines homogen im Hydroformylierungsmedium gelösten, nicht-ligand-modifizierten Rhodiumkatalysators bei erhöhtem Druck und bei erhöhter Temperatur, anschließende Abtrennung des Rhodiumkatalysators vom Tricyclodecandialdehyd und reduktive Aminierung des Tricyclodecandialdehyds an einem heterogenen Katalysator in Gegenwart eines molekularen Wasserstoff enthaltenden Gases und Ammoniak bei erhöhter Temperatur und bei erhöhtem Druck, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydroformylierung bei einem Druck von 200 bis 350 bar in mindestens zwei Reaktionszonen durchführt, wobei in einer ersten Reaktionszone eine Reaktionstemperatur von 80 bis 120°C und in einer dieser Reaktionszone nachfolgenden Reaktionszone eine Reaktionstemperatur von 120 bis 150°C eingestellt wird, mit der Maßgabe, dass die Reaktionstemperatur in der nachfolgenden Reaktionszone um mindestens 5°C höher ist als in der vorausgehenden Reaktionszone.

Figur 1



**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 7 C07C45/50 C07C211/19 C07C31/27 C07C47/347

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 16 18 384 B1 (RUHRCHEMIE AG) 16 September 1971 (1971-09-16) cited in the application abstract column 1, line 51 - column 2, line 36 examples 1,2 claims 1,2	1,6,7
A	----- EP 0 026 983 A (HENKEL CORPORATION) 15 April 1981 (1981-04-15) cited in the application examples 1,2 -----	1,6,7

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

**\* Special categories of cited documents :**

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 April 2005

Date of mailing of the international search report

26/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Delanghe, P

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1618384	B1	16-09-1971	NONE	
EP 0026983	A	15-04-1981	US 4229376 A	21-10-1980
			CA 1153391 A1	06-09-1983
			DE 3062448 D1	28-04-1983
			EP 0026983 A1	15-04-1981
			JP 56040646 A	16-04-1981
			US 4296004 A	20-10-1981

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C45/50 C07C211/19 C07C31/27 C07C47/347

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 16 18 384 B1 (RUHRCHEMIE AG) 16. September 1971 (1971-09-16) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 51 - Spalte 2, Zeile 36 Beispiele 1,2 Ansprüche 1,2	1,6,7
A	EP 0 026 983 A (HENKEL CORPORATION) 15. April 1981 (1981-04-15) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1,2	1,6,7

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

## \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

8. April 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/04/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

DeLanghe, P



Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 1618384	B1	16-09-1971	KEINE		
EP 0026983	A	15-04-1981	US	4229376 A	21-10-1980
			CA	1153391 A1	06-09-1983
			DE	3062448 D1	28-04-1983
			EP	0026983 A1	15-04-1981
			JP	56040646 A	16-04-1981
			US	4296004 A	20-10-1981